

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329838

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| C 0 8 L 21/00 | L B D | | | |
| B 6 0 C 1/00 | | A 8408-3D | | |
| | | Z 8408-3D | | |
| C 0 8 C 1/04 | | | | |
| // B 2 9 D 30/00 | | 7158-4F | | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平5-118704

(22) 出願日 平成5年(1993)5月20日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(71) 出願人 000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(72) 発明者 田中 康之
東京都八王子市打越町1481-184
(72) 発明者 榑 俊明
兵庫県加古川市尾上町養田1314番地の1
(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 機械的物性、発熱性にすぐれた従来の天然ゴムよりもさらに高強度で引き裂き抵抗が大きい上、より低発熱性であり、しかもムーニー粘度が低く加工性にすぐれるため素練りが不要で、生産性にもすぐれたゴム組成物を提供する。

【構成】 蛋白質量の指標としての総窒素含有率が0.1重量%以下となるように、高度に脱蛋白処理された天然ゴムを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】蛋白質量の指標としての総窒素含有率が0.1重量%以下となるように脱蛋白処理された天然ゴムを含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】脱蛋白処理された天然ゴムの総窒素含有率が0.05重量%以下である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】脱蛋白処理された天然ゴムの総窒素含有率が0.02重量%以下である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】タイヤ用材料である請求項1ないし3の何れかに記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、天然ゴムを含むゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】天然ゴムはタイヤ、ベルト、ロール等の工業用品類からテニスボール等のスポーツ用品類にいたる多くの分野で使用されている。一般にゴム製品は使用中に圧縮一回復伸長が繰り返され、損失エネルギーが蓄積して発熱が生じ、この熱がゴムの疲労を促進してゴム製品の寿命を短くする原因となる。そして、損失正接 $\tan \delta$ で表されるエネルギー損失が大きいほど上記発熱は大きくなる。たとえばタイヤの場合、ころがり抵抗は50～70℃における $\tan \delta$ の大小に左右されることが経験的に知られており、 $\tan \delta$ が大きいと発熱が大きくなるばかりでなく、ころがり抵抗も大きくなって、自動車の燃費が悪化するという問題もある。レース用あるいは高性能ハイグリップ用のタイヤでは、とくにトレッドの $\tan \delta$ が大きいことが要求されるが、省燃費タイヤのトレッドの場合は、上記のように $\tan \delta$ が小さいことが望ましいのである。

【0003】天然ゴムは合成ゴムより機械的特性がすぐれており、かつ $\tan \delta$ が小さいため、前述したようにタイヤ、工業用品、スポーツ用品といった用途で多用されている。しかしながら近年、各種ゴム材料に対する性能要求はますます厳しくなり、すぐれた発熱性と機械的物性を有する天然ゴムにもさらなる性能改善が必要となってきた。すなわちよりすぐれた機械的物性、より小さい発熱性等である。省燃費タイヤ用ゴム組成物の場合には低発熱性と同時にウェットグリップのよさも要求されている。ウェットグリップは0℃における $\tan \delta$ の大小に左右され、大きい方がウェットグリップがよくなる。

【0004】従来、天然ゴムと合成ゴムをブレンドしたゴム組成物においては、合成ゴムの改良により、発熱性を改善する試みがなされている。タイヤの分野では発熱性の改善と同時に、ウェット時のグリップの改良も試みられている。また一般的なゴムの物性、たとえば引張強度、引き裂き抵抗等についても、合成ゴムのみの改良で

は効果に限界があり、純天然ゴム系の組成物では補強剤等の配合剤に頼る他は全く改良の手がかりがない。

【0005】さらに生の天然ゴム（原料として使用するゴム）は、製造する際の加工性や生産性が悪いという問題がある。一般にゴム製品の製造工程には、生ゴムに種々の添加剤を添加してゴムを練る混練工程と、混練りしたゴムをシート状にするカレンダー加工もしくは押し出し加工工程とがあり、いずれの工程においても、ゴム材料の弾性および可塑性が、その作業性、作業効率に大きく影響する。なお未加硫のゴム材料の弾性および可塑性は、通常、ムーニー粘度によって表され、ムーニー粘度が高いほどゴムの弾性は高く可塑性は低くなり、ムーニー粘度が低いほどゴムの弾性は低く可塑性は高くなる傾向にある。

【0006】生の天然ゴムは分子量が高いためムーニー粘度が非常に大きく、したがって弾性が高かつ可塑性が低い。このため、混練工程では添加剤を十分に混合するのが難しく、またカレンダー加工や押し出し加工の工程ではトルクが大きくなって加工速度が低下し、生産性が悪くなる。またトルクが大きいと、そのエネルギーはゴム中に蓄積してゴムを発熱させ、ゴムの焼けを生じる原因ともなりうる。

【0007】そこで通常は、混練工程に先立って素練りを行うのが一般的である。素練りを行うと、ゴムの弾性が減少し、可塑性が出て混練工程以降の加工操作が容易になる。素練りとは、添加剤を添加する前のゴムに機械的な剪断力を加えて分子凝集をほぐし、分子鎖を切断して低分子量化する操作である（この反応を起こしやすくするためしゃっ解剤を使用することもある）。しかし、素練りの工程が加わる分だけ、生産性が低下するという問題がある。

【0008】油等の軟化剤を配合するとムーニー粘度は小さくなる。しかし軟化剤は、加硫後もゴム材料から抽出されやすいので、多量に用いると、加硫後の製品の表面にしみだす（ブリードする）おそれがある他、強度等に悪影響を及ぼすおそれもあり、用途によっては使用できない場合がある。天然ゴムは、貯蔵中に硬化してムーニー粘度が上昇することが知られており、これを防止するために粘度安定化ゴム（たとえばSMR-CV）が開発されている。しかしこの粘度安定化ゴムは、安定化のための添加剤として塩酸ヒドロキシルアミンを含有し、さらに場合によってはひまし油を添加する必要もあるので、これらの薬剤が加硫後のゴム製品に残留して、強度等に悪影響を及ぼすおそれがあり、用途によっては使用できない場合がある。またこれらの添加剤を添加する工程が加わるので、生産性が低下するという問題もある。

【0009】本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであって、合成ゴムに比べて機械的物性や発熱性にすぐれた天然ゴムをさらに一層改良すること、すなわちより高強度で引き裂き抵抗が大きい上、発熱性が小さく、し

かもムーニー粘度が低く加工性にすぐれるため素練りが不要で生産性にもすぐれたゴム組成物を提供することを目的としている。

【0010】本発明の他の目的はこのゴム組成物をタイヤ用材料として使用し、ころがり抵抗を低減し、発熱性を抑え、かつウエット時のグリップを上げることである。

【0011】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するため、本発明者らは、天然ゴムの新たな改質技術について種々検討を行った。その結果、天然ゴムが元来含有する蛋白質を極力除去することが、50～70℃での $\tan \delta$ の低下、0℃での $\tan \delta$ の向上、高強度化、引き裂き抵抗の向上、およびムーニー粘度の低下による加工性、生産性の向上に有効であることを見出した。

【0012】脱蛋白処理を施した天然ゴムは公知であり、たとえばクレープH、クレープG、クレープCD等のグレード品が実際に上市もされている。またこれら脱蛋白天然ゴムは、実際にゴム組成物にも使用されている。しかし従来の脱蛋白天然ゴムでは上記のような効果は得られていない。この原因について本発明者らが検討したところ、従来の脱蛋白天然ゴムは脱蛋白が未だ十分でないことが判明した。

【0013】一般に天然ゴムの蛋白質含有率は、ケールダル法によって測定される総窒素含有率の6.3倍量で表すことができるとされている。本発明者らが調査したところによると、新鮮な天然ゴムラテックス（フィールドラテックス）は、上記総窒素含有率が約0.5～0.8重量%、市販の精製ラテックスおよび生ゴム（スモークドシートゴム）は総窒素含有率が約0.3重量%以上であった。また従来市販の脱蛋白天然ゴムは、含有蛋白質量が大幅に低減しているものの、最も含有蛋白質量が少ないクレープCDでも総窒素含有率が0.11重量%で、脱蛋白が不十分であった。

【0014】そこで本発明者らは、総窒素含有率が0.1重量%以下となるように高度に脱蛋白処理された天然ゴムを使用することを試みた結果、50～70℃での $\tan \delta$ の低下、0℃での $\tan \delta$ の上昇、高強度化、引き裂き抵抗の向上、およびムーニー粘度の低下に効果のあるゴム組成物を製造することに成功し、本発明を完成するに至った。すなわち総窒素含有率が0.1重量%以下となるように高度に脱蛋白処理された天然ゴムは、通常の天然ゴムと比較して、50～70℃における $\tan \delta$ が小さく、0℃における $\tan \delta$ が大きく、強度が強く、引き裂き抵抗が大きく、かつムーニー粘度が低いのである。

【0015】したがって本発明のゴム組成物は、蛋白質量の指標としての総窒素含有率が0.1重量%以下となるように脱蛋白処理された天然ゴムを含有することを特徴とする。本発明のゴム組成物で使用する、総窒素含有率が0.1重量%以下になるまで脱蛋白処理した天然ゴ

ムと、従来公知の種々の脱蛋白天然ゴム（クレープゴム）との相違は、本発明者らの行った以下の確認試験からも明らかである。

【0016】すなわち従来市販の各種クレープゴムを乾燥したものをトルエン中に溶解し、これを透過法で赤外線スペクトルを測定したところ、いずれのものも3280 cm^{-1} に吸収が見られた。この吸収はゴム中の蛋白質のポリペプチド結合によって生じる吸収であり、当然のことながら脱蛋白処理する前のラテックスを乾燥したものにも、あるいはRSS3号ゴムにもみられる。

【0017】これに対し本発明のゴム組成物で用いる、総窒素含有率が0.1重量%以下となるように脱蛋白処理された天然ゴムは、上記3280 cm^{-1} の吸収が殆どなく、とくに総窒素含有率が0.02重量%以下となるように脱蛋白処理された天然ゴムは3280 cm^{-1} の吸収が全く見られない。これは後述するように、蛋白質分解酵素と各種界面活性剤等で天然ゴムを処理することにより、蛋白質つまりポリペプチド結合が分解されたためである。

【0018】本発明のゴム組成物で使用する天然ゴムは、上記のようにゴム中の総窒素含有率が0.1重量%以下になるまで脱蛋白処理したものであるが、蛋白質を除去すればするほど $\tan \delta$ 特性が改善され（高温で小さく、低温で大きい）、加工性、生産性が向上し（ムーニー粘度の低下）、高引き裂き抵抗、高引張強度が発現する。したがってゴム中の総窒素含有率は少ないほどよく、上記の範囲内でもとくに0.05重量%以下であるのが好ましく、0.02重量%以下であるのがより一層好ましい。

【0019】本発明に使用される、総窒素含有率が0.1重量%以下になるまで脱蛋白処理された天然ゴムとしては、たとえば「天然ゴムvol. 6, No. 8, 274-281 (1974)」において提案された、改善された脱蛋白天然ゴム（総窒素含有率が0.06重量%）等があげられるが、とくに、先に本出願人らが提案した、ラテックスに蛋白質分解酵素またはバクテリアを添加して蛋白質を分解させる方法か、あるいは石鹼等の界面活性剤により繰り返し洗浄する方法により製造されたものが好適に使用され、とくに蛋白質分解酵素と界面活性剤とで同時または順次に処理する方法により製造されたものが、さらに好適に使用される（特願平4-208754号～特願平4-208758号）。界面活性剤による洗浄は遠心分離などで行えばよい。ゴム分は、上記処理後、ラテックスを1ないし数回、遠心分離することで単離される。

【0020】上記処理に使用される蛋白質分解酵素はとくに限定されず、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。また界面活性剤としては、たとえば陰イオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤が使用可能であ

る。陰イオン性界面活性剤には、たとえばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤がある。

【0021】原料であるラテックスとしては、天然のゴムの木から得られた新鮮なフィールドラテックス、市販のアンモニア処理ラテックスのいずれでもよく、とくに後者を使用した場合には、天然ゴムのグリーンストレングス（生ゴム強度）が向上してロールへの巻きつきがよくなり、加工性がさらに向上するという効果もある。本発明のゴム組成物は、その主体たるゴム成分として、以上で説明した、総窒素含有率が0.1重量%以下となるように脱蛋白処理された天然ゴムを単独で使用するのはいままでのないが、脱蛋白処理していない通常の天然ゴムや、総窒素含有率が0.1重量%を超える市販の脱蛋白天然ゴム、あるいは各種合成ゴム（スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム等）を、上記脱蛋白処理された天然ゴムと併用することもできる。

【0022】上記ゴム成分とともに本発明のゴム組成物を構成する他の成分としては、硫黄、有機硫黄化合物、有機過氧化物、金属酸化物、ポリアミン、ポリイソシアネート、変成フェノール樹脂等の加硫剤または架橋剤；アルデヒド-アミン類、ジチオカーバネート類、グアニジン類、チアゾール類、チウラム類等の加硫促進剤；金属酸化物、脂肪酸等の加硫促進助剤；各種老化防止剤；カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤；充填剤；粘着付与剤；可塑剤；軟化剤；しゃく解剤；着色剤；滑剤等があげられる。

【0023】本発明のゴム組成物はとくに繰り返しの圧縮や伸長を受ける製品の材料として使用することができる。たとえばタイヤやゴムベルト、ゴムロール、ブラダー、防眩材等の工業用品、さらにテニスボール、バスケットボール、サッカーボール、バレーボール等のスポーツ用品があげられる。タイヤにおいてはトレッド、サイドウォール、プライ、ビード等の、ゴムタイヤを構成するあらゆるコンポーネンツの材料として使用することが

でき、上記各成分は、それぞれのコンポーネンツに応じて、従来同様に、最適な配合割合で配合される。

【0024】かくして得られる本発明のゴム組成物は、以下の実施例に記載のごとく、50～70℃での $\tan \delta$ の低下、高強度化、引き裂き抵抗の向上、およびムーニー粘度の低下による生産性向上の効果にすぐれている。さらにこの材料をタイヤとして用いた場合、低発熱性でありながら、ウェット時のグリップもすぐれるという長所が発現する。

【0025】

【実施例】以下に本発明を、実施例に基づいて説明するが、本発明の構成は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

（生ゴムの調製）市販のハイアンモニアラテックス〔マレイシアのガスリー社製〕にノニオン系界面活性剤〔花王社製の商品名エマルゲン810〕の1%水溶液を加えてゴム分濃度を8%に調整し、11,000r.p.m.の回転速度で30分間遠心分離した。

【0026】つぎに、遠心分離により生じたクリーム状留分を、上記エマルゲン810の1%水溶液に分散して、ゴム分濃度が8%になるように調整した後、再度、11,000r.p.m.の回転速度で30分間遠心分離した。この操作をもう一度繰り返した後、得られたクリーム状留分を蒸留水に分散して、固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0027】つぎにこの脱蛋白ゴムラテックスを凍結、凝固させた後、水分を飛ばして乾燥させて生ゴムを得た。得られた生ゴム中の総窒素含有率をケールダール法により測定したところ、0.04重量%であった。

（ゴム組成物の製造）上記生ゴム100重量部に対し、下記の各成分を配合し、混練してゴム組成物を製造した。

【0028】

| 成 分 | 重 量 部 |
|-------------------|-------|
| ファースブラック (ISAF*1) | 50 |
| スチレン | 3 |
| 酸化亜鉛 (ZnO) | 3 |
| 老化防止剤 13 | 1 |
| 老化防止剤 RD (TMQ*2) | 1 |
| 硫黄 | 1.5 |
| 加硫促進剤 NS | 0.75 |

*1: Intermediate super abrasion furnace black

*2: Polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone

実施例2

（生ゴムの調製）市販のハイアンモニアラテックス〔マレイシアのガスリー社製、固形ゴム分62.0%〕を、0.12%のナフテン酸ソーダ水溶液で希釈して、固形ゴム分を10重量%にし、さらに燐酸二水素ナトリウム

を添加してpHを9.2に調整した。そしてゴム分10gに対して、蛋白質分解酵素（アルカラーゼ2.0M）を0.87gの割合で添加し、さらにpHを9.2に再調整した後、37℃で24時間維持した。

【0029】つぎに酵素処理を完了したラテックスに、

ノニオン系界面活性剤〔花王社製の商品名エマルゲン810〕の1%水溶液を加えてゴム分濃度を8%に調整し、11,000r.p.m.の回転速度で30分間遠心分離した。つぎに、遠心分離により生じたクリーム状留分を、上記エマルゲン810の1%水溶液に分散して、ゴム分濃度が8%になるように調整した後、再度、11,000r.p.m.の回転速度で30分間遠心分離した。この操作をもう一度繰り返した後、得られたクリーム状留分を蒸留水に分散して、固形ゴム分60%の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。

【0030】つぎにこの脱蛋白ゴムラテックスを凍結、凝固させた後、水分を飛ばして乾燥させて生ゴムを得た。得られた生ゴム中の総窒素含有率をケールダール法により測定したところ、0.015重量%であった。

（ゴム組成物の製造）上記生ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を製造した。

【0031】実施例3

実施例1の（生ゴムの調製）と同様にして製造した、総窒素含有率が0.09重量%である生ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ゴム組成物を製造した。

実施例4

実施例2の（生ゴムの調製）と同様にして製造した、総窒素含有率が0.009重量%である生ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ゴム組成物を製造した。

【0032】実施例5

実施例2の（生ゴムの調製）と同様にして製造した、総窒素含有率が0.02重量%である生ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ゴム組成物を製造した。

比較例1

市販の固形ゴムの中では最もきれいな部類に属するペールクレープ100重量部を、脱蛋白処理せずにそのまま用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ゴム組成物を製造した。固形ゴムの総窒素含有率は0.46重量%であった。

【0033】比較例2

実施例1の（生ゴムの調製）と同様にして製造した、総窒素含有率が0.11重量%である生ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、ゴム組成物を製造した。

比較例3～5

実施例2で使用した、総窒素含有率が0.015重量%である生ゴム100重量部に代えて、下記の各原料ゴム100重量部を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、比較例3～5のゴム組成物を製造した。

【0034】比較例3：ハイアンモニアラテックスを風乾したもの

比較例4：SMR-CV（Standard Malaysian Rubber-CV）

比較例5：天然ゴム（RSS3号）にしゃっ解剤を加えて素練りしたもの

引張強さ試験

上記各実施例、比較例で作製したゴム組成物を、それぞれ140℃、20分間の条件でプレス加硫した後、JISK 6301「加硫ゴム物理試験方法」のうち第3項「引張試験」に所載の試験方法に則って、初期の引張強さ T_B 〔MPa〕および伸び E_B （%）を求めた。また、加硫後の試料を100℃で48時間放置した後、同様の測定を行って、老化後の引張強さ T_B 〔MPa〕および伸び E_B （%）を求めた。

【0035】引裂強さ試験

各実施例、比較例で作製したゴム組成物を、それぞれ140℃、20分間の条件でプレス加硫した後、JISK 6301「加硫ゴム物理試験方法」のうち第9項「引裂試験」に所載の試験方法に則って、引裂強さ T_R 〔kN/m〕を求めた。

【0036】損失正接 $\tan \delta$ の測定

各実施例、比較例で作製したゴム組成物を、それぞれ140℃、20分間の条件でプレス加硫した後、粘弾性測定試験機〔（株）岩本製作所製〕を用いて、JISK 6394「加硫ゴムの動的性質試験方法」に所載の試験方法に則って、その損失正接 $\tan \delta$ を測定した。測定の条件は、周波数10Hz、温度70℃および0℃とした。

【0037】ムーニー粘度、スコーチ時間の測定

各実施例、比較例で作製したゴム組成物のムーニー粘度 ML_{1+4} （130℃）を、JISK 6300「未加硫ゴム物理試験方法」のうち第4項「ムーニー粘度試験」に所載の試験方法に則って測定した。スコーチ時間（分）は、数値が5ポイント、10ポイントおよび90ポイントあがるまでの時間を自動的に機械に読み取らせた。

【0038】硬度測定

各実施例、比較例で作製したゴム組成物を、それぞれ140℃、20分間の条件でプレス加硫した後、JISK 6301「加硫ゴム物理試験方法」のうち第5項「硬さ試験」に所載の試験方法に則って、初期のスプリング式硬さ H_S を求めた。また、加硫後の試料を100℃で48時間放置した後、同様の測定を行って、老化後のスプリング式硬さ H_S を求めた。

【0039】摩耗量測定

各実施例、比較例で作製したゴム組成物を、それぞれ140℃、20分間の条件でプレス加硫した後、BS規格903 part A9 C法に規定された方法に則り、アクロン摩耗試験機を用いて、なじみ運転500回転、本試験500回転後のAKRON摩耗量〔cc〕を測定した。

【0040】以上の結果を表1に示す。以上の結果を、各実施例、比較例のゴム組成物に使用した原料ゴムにおける、ケールダール法によって測定された総窒素含有率

の値と併せて、表1、表2に示す。

【0041】

【表1】

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|-------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 総窒素含有率 | | 0. 0 4 | 0. 0 1 5 | 0. 0 9 | 0. 0 0 9 | 0. 0 2 |
| ML ₁₊ (130℃) | | 5 3. 0 | 5 1. 9 | 5 4. 3 | 5 1. 7 | 5 2. 0 |
| T ₅ (分) | | 1 6. 3 | 1 6. 2 | 1 6. 8 | 1 6. 1 | 1 6. 2 |
| T ₁₀ (分) | | 1 7. 3 | 1 7. 1 | 1 7. 9 | 1 7. 1 | 1 7. 3 |
| T ₂₀ (分) | | 2 0. 1 | 1 9. 7 | 2 0. 3 | 1 9. 6 | 2 0. 0 |
| T ₅ [MPa] | 初 期 | 3 1. 5 | 3 2. 9 | 3 0. 8 | 3 3. 0 | 3 1. 8 |
| | 老化後 | 2 6. 5 | 2 7. 0 | 2 6. 2 | 2 7. 2 | 2 6. 7 |
| E ₅ (%) | 初 期 | 6 5 8 | 6 6 4 | 6 5 5 | 6 6 7 | 6 6 5 |
| | 老化後 | 4 3 6 | 4 4 6 | 4 3 1 | 4 5 0 | 4 4 5 |
| H ₅ | 初 期 | 6 0 | 6 0 | 5 9 | 6 1 | 6 1 |
| | 老化後 | 6 5 | 6 4 | 6 5 | 6 4 | 6 5 |
| T _R (kN/m) | | 7 2. 5 | 7 4. 2 | 7 0. 2 | 7 4. 2 | 7 3. 0 |
| AKRON摩耗量 (c c) | | 0. 1 1 9 | 0. 1 2 2 | 0. 1 2 0 | 0. 1 2 1 | 0. 1 2 0 |
| tan δ | 70 ℃ | 0. 1 1 4 | 0. 1 0 6 | 0. 1 1 9 | 0. 1 0 4 | 0. 1 1 0 |
| | 0 ℃ | 0. 1 8 0 | 0. 1 8 5 | 0. 1 7 7 | 0. 1 8 5 | 0. 1 8 1 |

【0042】

【表2】

| | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 総窒素含有率 | | 0. 4 6 | 0. 1 1 | 0. 3 0 | 0. 4 2 | 0. 4 6 |
| ML ₁₊ (130℃) | | 6 1. 0 | 5 7. 0 | 6 5. 7 | 6 0. 2 | 5 6. 5 |
| T ₅ (分) | | 1 9. 2 | 1 5. 0 | 1 4. 7 | 1 9. 2 | 1 8. 3 |
| T ₁₀ (分) | | 2 0. 1 | 1 6. 2 | 1 6. 0 | 2 0. 6 | 1 9. 2 |
| T ₂₀ (分) | | 2 2. 9 | 1 9. 3 | 1 9. 0 | 2 3. 9 | 2 1. 7 |
| T ₅ [MPa] | 初 期 | 2 8. 0 | 2 9. 8 | 2 9. 2 | 2 6. 6 | 2 8. 3 |
| | 老化後 | 2 5. 6 | 2 5. 9 | 2 4. 1 | 2 5. 9 | 2 5. 8 |
| E ₅ (%) | 初 期 | 6 7 1 | 6 5 1 | 6 5 1 | 6 7 4 | 6 2 9 |
| | 老化後 | 4 1 7 | 4 1 8 | 4 1 8 | 4 2 9 | 3 9 3 |
| H ₅ | 初 期 | 5 9 | 6 1 | 6 1 | 5 9 | 6 1 |
| | 老化後 | 7 0 | 6 8 | 6 8 | 7 0 | 7 1 |
| T _R (kN/m) | | 6 6. 7 | 7 0. 5 | 7 0. 5 | 6 7. 5 | 6 3. 7 |
| AKRON摩耗量 (c c) | | 0. 1 2 3 | 0. 1 2 2 | 0. 1 1 1 | 0. 1 2 2 | 0. 1 3 3 |
| tan δ | 70 ℃ | 0. 1 4 1 | 0. 1 2 5 | 0. 1 2 7 | 0. 1 4 9 | 0. 1 2 8 |
| | 0 ℃ | 0. 1 6 0 | 0. 1 6 8 | 0. 1 3 8 | 0. 1 5 4 | 0. 1 7 0 |

【0043】上記表1、表2の結果より明らかなように、本発明の構成を有する実施例1～5はいずれも、他

の従来の原料ゴムを用いた比較例1～5に比べてムーニー粘度が低く、とくに一度素練りをした比較例5よりも

ムーニー粘度が低いことから、素練りが不要なほど加工性が向上し、生産性にもすぐれていることがわかった。また、総窒素含有率が0.1重量%以下である実施例1～5はいずれも、総窒素含有率が0.1重量%を超える比較例1～5に比べて引張強さ T_B が高く、しかも引き裂き抵抗が大きいことがわかった。

【0044】また実施例1～5はいずれも、老化による伸び E_B の低下量およびスプリング式硬さ H_S の上昇量が少なく、このことから、老化しにくいものであることも確認された。また実施例1～5はいずれも、摩耗試験の結果が従来のもと同程度であることから、タイヤ用ゴムとして十分に使用に耐えるものであることがわかった。

【0045】また実施例1～5はいずれも、比較例1～5に比べて70℃における $\tan \delta$ が小さいことから、エネルギー損失が小さく、かつころがり抵抗が低いゴムタイヤを製造できることもわかった。また実施例1～5は

いずれも、比較例1～5に比べて0℃における $\tan \delta$ が同等またはそれ以上であることから、ウエットグリップがよいゴムタイヤとなることもわかった。

【0046】さらに、各実施例の結果を比較検討したところ、総窒素含有率が低いほど望ましい結果が得られることが確認された。

【0047】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は、以上のように構成されているため、従来のもよりも50～70℃での $\tan \delta$ が小さくて発熱やころがり抵抗の減少の点ですぐれ、高強度で引き裂き抵抗が大きく、かつムーニー粘度が素練りしたものよりも低いため加工性がよく、素練りが不要で生産性にすぐれるという、従来にないすぐれた特性を有している。さらにこの材料をタイヤ用材料として用いた場合、発熱が少なくてころがり抵抗が減少し、なおかつウエットグリップにすぐれる特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 市川 直哉
兵庫県明石市魚住町清水41番地の1 住友
ゴム魚住寮

(72)発明者 日置 祐一
和歌山県和歌山市六十谷1293-7
(72)発明者 林 正治
和歌山県和歌山市榎原133-5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329838

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
B60C 1/00
C08C 1/04
// B29D 30/00

(21)Application number : 05-118704

(71)Applicant : KAO CORP
SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 20.05.1993

(72)Inventor : TANAKA YASUYUKI
SAKAKI TOSHIKI
ICHIKAWA NAOYA
HIOKI YUICHI
HAYASHI MASAHARU

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition low in Mooney viscosity, good in processability, needless for mastication, high in producibility, thus useful as a material for tires, containing natural rubber deproteinized so as to be a specified level or lower in the total nitrogen content.

CONSTITUTION: The objective rubber composition containing natural rubber deproteinized so as to be ≤ 0.1 (pref. ≤ 0.05)wt.% in the total nitrogen content as an index of the amount of protein. The deproteinized natural rubber can preferably be obtained by adding a protease (pref. derived from bacteria) or a specific kind of bacteria to a latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3294901

[Date of registration] 05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]